

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-67868

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E T		C 0 8 J 5/18	C E T
B 2 9 C 55/02			B 2 9 C 55/02	
C 0 8 F 12/08	M J U		C 0 8 F 12/08	M J U
C 0 8 L 25/08	L D T		C 0 8 L 25/08	L D T
// B 2 9 K 25:00				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-227928

(22)出願日 平成8年(1996)8月29日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 加茂 弘

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂製延伸シート及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 伸長粘度特性に優れ、十分なレベルで結晶化が進行し、延伸時の破断がなく、厚み均一性に優れ、熱収縮の少ない延伸シート及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体1~49重量%と(b)アタクチック構造を有するスチレン系重合体51~99重量%とからなり、非線形パラメーター(λ)が10以上であるスチレン系樹脂組成物を、非晶固定比が0.7以上である原反シートに成形し、表面温度120℃以上、135℃未満で延伸し、ついで冷結晶化温度以下で処理することにより、熱収縮率3%以下、結晶化度Xc0.4以上、厚みむらDt5%未満のスチレン系樹脂製延伸シートとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1～49 重量%と (b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体 51～99 重量%との組成を有する樹脂組成物からなり、熱収縮率 3%以下で、かつ結晶化度  $X_c$  が 0.4 以上、かつ厚みむら  $D_t$  が 5%未満であることを特徴とするスチレン系樹脂製延伸シート。

【請求項 2】 (a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1～49 重量%と (b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体 51～99 重量%との組成を有し、伸長粘度の非線形パラメーター ( $\lambda$ ) が 10 以上である樹脂組成物からなり、熱収縮率 3%以下で、かつ結晶化度  $X_c$  が 0.4 以上、かつ厚みむら  $D_t$  が 5%未満であることを特徴とするスチレン系樹脂製延伸シート。

【請求項 3】 熱収縮率 3%以下で、かつその結晶化度  $X_c$  が 0.4 以上、かつ厚みむら  $D_t$  が 5%未満であるスチレン系樹脂製延伸シートの製造方法であって、

(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1～49 重量%と (b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体 51～99 重量%との組成を有する樹脂組成物を、非晶固定比  $\Delta H_{cc}/\Delta H_m$  が 0.7 以上である原反シートに成形し、原反表面温度 120℃以上、135℃未満で延伸し、ついで冷結晶化温度以下で処理することを特徴とするスチレン系樹脂製延伸シートの製造方法。

【請求項 4】 熱収縮率 3%以下で、かつその結晶化度  $X_c$  が 0.4 以上、かつ厚みむら  $D_t$  が 5%未満であるスチレン系樹脂製延伸シートの製造方法であって、

(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 1～49 重量%と (b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体 51～99 重量%との組成を有し、伸長粘度の非線形パラメーター ( $\lambda$ ) が 10 以上であるスチレン系樹脂組成物を、非晶固定比  $\Delta H_{cc}/\Delta H_m$  が 0.7 以上である原反シートに成形し、原反表面温度 120℃以上、135℃未満で延伸し、ついで冷結晶化温度以下で処理することを特徴とするスチレン系樹脂製延伸シートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、伸長粘度特性に優れ、かつ光沢、透明性、可視光線透過性などに優れ、かつ吸水率や吸湿率が小さいなどの特徴を保持し、かつ熱収縮率と結晶化度と厚みむらの改良されたスチレン系樹脂組成物のシート及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリスチレンシートは光沢、透明性、可視光線透過性などに優れ、かつ吸水率や吸湿率が

小さいなどの特徴を有し、各種包装材料として幅広く用いられており、また、誘電率、誘電正接などの電気特性に優れていることから、コンデンサー用、高周波ケーブル絶縁、ポリバリコン、その他絶縁用などの電気絶縁材料としても広く用いられている。

【0003】近年シンジオタクチックポリスチレンシート・フィルムの開発が行われており、例えば特開昭 62-187708 号公報に開示されているシンジオタクチックポリスチレンを用いた耐熱シート・フィルムが特公平 6-104337 号公報で提案されているが、シンジオタクチックポリスチレンは延伸中に破断が発生しやすいため、高倍率に延伸することができず、また低倍率で延伸した時には厚みむらが発生するという問題がある。また、耐熱性を付与するべく結晶化を進めるため、冷結晶化温度以上の高い温度での熱固定処理を必要としている。

【0004】特公平 7-88430 号公報では弾性率が改善された延伸フィルムに関して記載されているがその製法をみると、冷結晶化温度を含む種々の温度域で延伸し弾性率を改良しているが、結晶化についての記載はなく、またフィルムの均一性に関しても十分でない。特開平 5-200858 号公報では熱収縮改良が提案されているが、厚み均一性については十分でなく、また結晶化についての記載はない。

【0005】また、低温での成形加工性を改良するために、アタクチックポリスチレンを加えることが考えられ、アタクチックポリスチレンとシンジオタクチックポリスチレンよりなる組成物により収縮率、耐熱性、印刷性が改良される提案が特開平 7-20785 号公報に記載されているが、フィルムの均一性改良、結晶化には到っていない。

【0006】一方、日本レオロジー学会誌、11、13 (1983) や、日本レオロジー学会誌、13、93 (1985) などに、伸長粘度特性に優れたポリスチレン、ポリエチレンなどが記載されているが、いずれも、分岐型ポリマーや超高分子量成分含有ポリマーであり、少量のシンジオタクチックポリスチレン添加によるアタクチックポリスチレンの伸長粘度特性の付与については、報告されていない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、伸長粘度特性に優れ、十分なレベルで結晶化が進行し、延伸性すなわち延伸時の破断がなく、厚み均一性に優れ、熱収縮の少ない延伸シートを提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の好ましい性質を有するスチレン系樹脂シートを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の割合のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とアタクチック構造を有するスチレン系重合体からなる樹脂組成物を用い、特定

の式で規定される非晶固定比が所定の値以上になるように原反シートを成形し、該原反シートを特定の条件にて延伸することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の第1は、(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体1~49重量%と(b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体51~99重量%との組成を有する樹脂組成物からなり、熱収縮率3%以下で、かつ結晶化度 $X_c$ が0.4以上、かつ厚みむら $D_t$ が5%未満であることを特徴とするスチレン系樹脂製延伸シートである。

【0010】また、本発明の第2は、(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体1~49重量%と(b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体51~99重量%との組成を有し、伸長粘度の非線形パラメーター( $\lambda$ )が10以上である樹脂組成物からなり、熱収縮率3%以下で、かつ結晶化度 $X_c$ が0.4以上、かつ厚みむら $D_t$ が5%未満であることを特徴とするスチレン系樹脂製延伸シートを提供するものである。

【0011】さらに、本発明の第3、第4は、上記本発明第1及び第2のスチレン系樹脂製延伸シートの製造方法であって、上記スチレン系樹脂組成物、即ち本発明第1の延伸シートの製造においては(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体1~49重量%と

(b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体51~99重量%との組成を有する樹脂組成物を、第2の延伸シートの製造においては(a) シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体1~49重量%と(b) アタクチック構造を有するスチレン系重合体51~99重量%との組成を有し、伸長粘度の非線形パラメーター

( $\lambda$ )が10以上である樹脂組成物を、それぞれ非晶固定比 $\Delta H_{cc}/\Delta H_m$ が0.7以上である原反シートに成形し、原反表面温度120℃以上、135℃未満で延伸し、ついで冷結晶化温度以下で処理することを特徴とするものである。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明というシンジオタクチック構造とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有することを意味し、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(13C-NMR法)により定量される。本法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位が存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる。

【0013】本発明において、「シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体」(以下、シンジオタクチックポリスチレンと記す)とは、通常はダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはペンタッド

で30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有する重合体であり、スチレン、アルキルスチレン、ハロゲン化スチレン、アルコキシスチレン、ビニル安息香酸の単独重合体及びその混合物、あるいはこれらのモノマー成分を主成分とする共重合体を意味する。

【0014】上記アルキルスチレンとしては、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン等があり、ハロゲン化スチレンとしては、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン等がある。また、アルコキシスチレンとしては、メトキシスチレン、エトキシスチレン、ターシャリーブトキシスチレン等がある。これらのうち特に好ましいのは、ポリスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-フルオロスチレンの単独重合体、さらにはスチレンとp-メチルスチレンとの共重合体をあげることができる。

【0015】本発明に用いられるシンジオタクチックポリスチレンは、一般に重量平均分子量5,000以上、好ましくは10,000~20,000、数平均分子量2,500以上、好ましくは5,000~10,000、000のものであり、重合後必要に応じて、酸又はアルカリの洗浄液で脱灰処理し、さらに洗浄、乾燥処理すれば、極めてシンジオタクティシティーの大きいスチレン系重合体が得られる。

【0016】上記の如き主としてシンジオタクチックポリスチレンは、例えば不活性化炭水素溶媒中又は溶媒の不存在下に、チタン化合物及びアルキルアルミノキサンからなる触媒の存在下、スチレンモノマーまたは/及び置換スチレンモノマーを重合することで製造できる。

【0017】上記触媒として用いられるチタン化合物としては様々なものがあるが、好ましくは、一般式 $TiR^1_1R^2_2R^3_3X^1_4 - (a+b+c)$ 又は $TiR^1_dR^2_eX^1_3 - (d+e)$ 〔式中 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニルあるいはインデニル基を示し、 $X^1$ はハロゲンを示す。a, b, cはそれぞれ0~4の整数を示し、d, eはそれぞれ0~3の整数を示す。〕で表されるチタン化合物およびチタンキレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物である。また、上記チタン化合物は、エステルやエーテルなどと錯体を形成させたものを用いてもよい。

【0018】一方、上記チタン化合物とともに触媒の主成分を構成するアルキルアルミノキサンは各種の有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触して得られるものである。

【0019】有機アルミニウム化合物としては、各種のものが使用可能であるが、通常は、トリアルキルアルミニウムが使用される。トリアルキルアルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は縮合剤とともに一種または二種以上用いてもよい。縮合剤としては、典型的には水が挙げられるが、このほかに有機アルミニウム化合物が縮合反応する如何なるものを用いてもよい。有機アルミニウム化合物と水との反応は特に限定はなく、公知の手法に準じて反応させればよい。有機アルミニウム化合物と水との反応で得られるアルキルアルミノキサン代表例としては、鎖状アルキルアルミノキサンや環状アルキルアルミノキサンがあげられるが、その他に未反応のトリアルキルアルミニウム、各種の縮合生成物の混合物、さらにはこれらが複雑に会合した分子があり、これらはトリアルキルアルミニウムと水との接触条件によって様々な生成物となる。なお、アルキルアルミノキサンを触媒として用いる際は、一種または二種以上用いてもよいし、また有機アルミニウム化合物を混合してもよい。さらに、他の有機金属化合物を混合し、あるいはアルキルアルミノキサンを無機物へ吸着または担持した状態で用いることもできる。

【0020】上述したチタン化合物とアルキルアルミノキサンを主成分とする場合、その割合は、各成分の種類、原料であるスチレン、スチレン誘導体の種類、その他の条件により異なり一義的には定められないが、通常は、アルキルアルミノキサン中のアルミニウムとチタン化合物中のチタンとの比、即ちアルミニウム／チタン（モル比）として1～10<sup>6</sup>、好ましくは10～10<sup>4</sup>である。

【0021】また、本発明では前記主成分の触媒の存在下、スチレンあるいはスチレン誘導体を重合するが、重合は塊状でもよく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒中で行ってもよい。また、重合温度は特に制限はないが通常0～120℃で実施できる。

【0022】また、本発明で用いるアタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、アタクチックポリスチレンと記す）とは、工業的には塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの方法によるラジカル重合によって得られるポリスチレンである。このようなラジカル重合で得られたポリスチレンは通常アタクチック構造のもので、立体規則性を有していない。また、ここでいうアタクチックポリスチレンは、1種類以上の芳香族ビニル化合物からなる重合体、あるいは1種類以上の芳香族ビニル化合物と共重合可能な1種類以上の他のビニル単量体の共重合体、これらの重合体の水素化重合体、およびこれらの混合物であっても良い。

【0023】ここで使用される好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン等があり、これらは1種または2種以上で使用される。これらのうちさらに好ましい芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-ターシャリーブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-フルオロスチレンである。

【0024】共重合可能な他のビニル単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリ等のビニルシアン化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-ブチルマレイミド、*N*-ラウリルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド、*N*-(*p*-プロモフェニル)マレイミド等のマレイミド系化合物等がある。

【0025】このアタクチックポリスチレンは、その分子量については特に制限はないが、一般に、重量平均分子量が100、000以上のものが用いられる。好ましくは、250、000以上350、000以下である。ここで重量平均分子量が10万未満のものでは得られる成型品の熱的性質、機械的性質が低下し好ましくない。

【0026】また分子量分布についても広狭の制限はなく、様々なものを充当することができる。

【0027】本発明に用いられるスチレン系樹脂組成物において、(a)成分のシンジオタクチックポリスチレンの配合量は、1～49重量%、好ましくは3～45重量%、より好ましくは5～30重量%であり、(b)成分のアタクチックポリスチレンの配合量は、51～99重量%、好ましくは55～97重量%、より好ましくは70～95重量%である。シンジオタクチックポリスチレンの量が49重量%より多いと、冷結晶化温度が低くなるために、原反シートの延伸時、アニールにより結晶化が一部進行してしまい、延伸配向による結晶化を阻害

し、均一な延伸が困難になる。一方、シンジオタクチックポリスチレンの量が1重量%より少ないと、十分な伸長粘度特性が出ず、均一で効果的な延伸配向による結晶化ができなくなる。

【0028】また、伸長粘度とは、樹脂の変形に伴い、ひずみ量の大きな段階での、その変形に抵抗する粘度を表している。この伸長粘度特性はシートの良い延伸性、厚みむら、結晶化度、熱収縮率と密接な関係にある。この伸長粘度の非線形パラメーター( $\lambda$ )とは、130℃、一定ひずみ速度0.02秒<sup>-1</sup>条件下における一軸伸長粘度測定により求められた時間-伸長粘度曲線(対数プロット)における非線形領域の一次近似直線の傾き( $m_1$ )と上記曲線における線形領域の一次近似直線の傾き( $m_2$ )の比で定義される( $\lambda = m_1 / m_2$ )。この非線形パラメーター( $\lambda$ )は、好ましくは10以上、さらに好ましくは30以上、望ましくは50以上必要である。非線形パラメーターがこれらの範囲より小さいと、均一で効果的な延伸配向による結晶化ができなくなる。

【0029】また、本発明においてスチレン系樹脂組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、各種添加成分、例えば酸化防止剤、核剤、可塑剤、離型剤、難燃剤、顔料、カーボンブラック、帯電防止剤等の添加剤、あるいはその他の熱可塑性樹脂を配合することも可能であるし、無機充填材等の補強材を配合することもできる。

【0030】本発明に用いられるスチレン系樹脂組成物においてシンジオタクチックポリスチレンとアタクチックポリスチレンを熔融混練、溶媒に溶解後混練する等種々の混合法を用いることができる。熔融混練としては、単軸押出機、二軸押出機等の公知の熔融混練装置を用いることができるが、好ましくはベント付二軸押出機である。各成分を熔融混練するときの熔融混練温度は、通常270~370℃の範囲、好ましくは280~330℃の範囲で設定される。熔融混練温度が270℃より低いと、原料の溶解が不充分となるため均一な組成物を得ることができない。熔融混練温度が370℃より高いと、原料の分解が発生するため好ましくない。溶媒に溶解後混合する方法としては、シンジオタクチックポリスチレンとアタクチックポリスチレンを共に溶解させ、その後溶媒を留去する等の方法で本スチレン系樹脂組成物を得ることができる。

【0031】本発明の方法においては、まず、このようにして得られたスチレン系樹脂組成物を、非晶固定比( $H_{cc}/H_m$ )が0.7以上、好ましくは0.8以上の原反シートに成形する。この非晶固定比が0.7以上の原反シートに成形する方法については特に制限はないが、通常270~370℃の範囲、好ましくは280~330℃の範囲で、プレス又はTダイ、サーキュラーダイ等を用いて加熱成形し、冷却プレス又は冷却ロールや

冷却槽を用いて、好ましくは150℃/分以上の降温温度で冷却することにより、非晶固定比0.7以上のスチレン系樹脂組成物の原反シートが得られる。この際冷却速度が遅いと、結晶化が進行し、原反の非晶固定比は0.7以下となる。この様な原反からは、目的とする厚み均一性の改良された延伸シートは、得られ難い。なお、非晶固定比は、ダイナミック示差走査型熱量計(DSC)で測定された非可逆プロセスである冷結晶化発熱エンタルピー $\Delta H_{cc}$ (J/g)と、可逆プロセスである結晶の融解吸熱エンタルピー $\Delta H_m$ (J/g)との比、 $\Delta H_{cc}/\Delta H_m$ で定義される。

【0032】また、非晶固定比0.7以上の原反シートの延伸方法については特に制限はなく、従来慣用されている方法、例えば圧延法、テンター延伸法、ロール延伸法、バブル延伸法等を用い、同時又は逐次二軸延伸、あるいは一軸延伸する等の方法を用い軸方向に2~6倍延伸することができるが、延伸温度が極めて重要である。

【0033】原反シートの延伸温度は、原反表面温度120~135℃という極めて狭い温度範囲で延伸する。そうすることで、結晶化度 $X_c$ が0.4以上のシートを得ることができる。なお、ここでの結晶化度 $X_c$ は次式により定義づけられる。

$$【0034】X_c = 1 - \Delta H_{cc}' / \Delta H_m'$$

ここで、 $H_{cc}'$ 、 $H_m'$ はそれぞれ、延伸後のシートをダイナミック示差走査型熱量計(DSC)にて測定した際、非可逆な発熱ピークとして測定された冷結晶化エンタルピー、可逆な吸熱ピークとして測定された融解エンタルピーとする。

【0035】本発明の製造方法において、原反シートの延伸温度が120℃未満では、延伸の際に破断等が発生し、135℃以上では、延伸により配向した分子鎖が緩和してしまい、十分な配向結晶化が得られない。すなわち、結晶化度 $X_c$ が0.4未満になってしまう。

【0036】また、延伸後のシートを冷結晶化温度以上の温度で熱固定すると、シートの厚み均一性が低下する。シンジオタクチックポリスチレンの冷結晶化温度は約140℃であり、アタクチックポリスチレンを加えると冷結晶化温度は上昇していくので、原反表面温度120~135℃で延伸終了後、冷却すれば厚みむらの問題は起こらない。

【0037】本発明の特徴は、限定された量のシンジオタクチックポリスチレンをアタクチックポリスチレンに配合し、一度熔融した樹脂組成物を十分に結晶化させずに、冷却固化することで、アタクチックポリスチレンにはない低温(100~200℃)における優れた伸長粘度特性を付与でき、さらに特定の原反シートを成形し、極めて狭い原反表面温度範囲にて延伸することにより、伸長粘度特性を発現し、効果的な配向結晶化を達成し、その優れた延伸性により、厚みむらの小さく、かつ熱収縮率の小さいシートが得られた点にある。

造

S/A=5/95ペレットをコンプレッション成型機により280℃で4分プレスした後、水バスで急冷し、厚み～1mmの原反シートを得た。同様にしてS/A=10/90、S/A=20/80、S/A=50/50、S/A=100/0の原反シートを得た。

【0057】なお、伸長粘度測定用サンプルを調製するために、上記プレスシートを厚み1mm、幅1mm、長さ200mmに切り出した。このサンプルを用い、130℃、ひずみ速度0.02秒<sup>-1</sup>にて伸長粘度測定を行った。

【0058】【製造例4】

アタクチックポリスチレン（APS）原反シートの製造GP685ペレットをコンプレッション成型機により250℃で4分プレスした後、水バスで急冷し、厚み～1mmの原反シートを得た。

【0059】尚、製造例3と同様にして、伸長粘度測定を行った。

【0060】【製造例5】

シンジオタクチックポリスチレン（SPS）／アタクチックポリスチレン（APS）樹脂組成物原反シートの製造

S/A=20/80ペレットをコンプレッション成型機により280℃で4分プレスした後、温調のスイッチを切り、そのままの状態17時間かけて、徐冷し、厚み～1mmの原反シートを得た。

【0061】尚、製造例3と同様にして、伸長粘度測定を行った。

【0062】【実施例1】製造例3で得られたS/A=5/95シートをあらかじめ原反表面温度125℃にな

るように設定した東洋精機製二軸延伸試験装置X4HD-HT型に装着し、5分間余熱したのち、歪み速度12500%/分で3×3倍同時二軸延伸し、延伸終了後、冷風で強制冷却した。得られたシートの結晶化度、収縮率、厚みむらの測定を実施した。その結果を表1に示す。

【0063】【実施例2】製造例3で得られたS/A=10/90シートを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0064】【実施例3】製造例3で得られたS/A=20/80シートを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0065】【実施例4】製造例3で得られたS/A=30/70シートを用いた以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0066】【実施例5】製造例3で得られたS/A=10/90シートを用い、2軸延伸時の原反表面温度を130℃とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0067】【実施例6】製造例3で得られたS/A=20/80シートを用い、2軸延伸時の原反表面温度を130℃とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0068】【実施例7】製造例3で得られたS/A=30/70シートを用い、2軸延伸時の原反表面温度を130℃とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂組成	SPS	5	10	20	30	10	20	30
	APS	95	90	80	70	90	80	70
伸長粘度	非線形粘度(λ)	80	110	180	250	110	180	110
延伸	原反の非晶固定比	1	0.98	0.99	0.75	0.98	0.99	0.75
	延伸温度(℃)	125	125	125	125	130	130	130
延伸シート	結晶化度(Xc)	0.47	0.46	0.43	0.51	0.61	0.70	0.85
	厚み均一性	○	○	○	○	○	○	○
	熱収縮率(%)	3.0	2.1	1.2	2.0	1.2	1.3	1.2

【0070】【比較例1】製造例4で得られたAPSシートを用いた以外は、実施例5と同様に行った。結果を表2に示す。

【0071】【比較例2】製造例3で得られたS/A=100/0シートを用いた以外は、実施例5と同様に行った。結果を表2に示す。

【0072】【比較例3】製造例5で得られたS/A=20/80の十分結晶化したシートを用いた以外は、実施例5と同様に行った。結晶化したシートは脆く、延伸

できなかった。結果を表2に示す。

【0073】【比較例4】製造例3で得られたS/A=20/80シートを用い、2軸延伸時の原反表面温度を115℃とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0074】【比較例5】製造例3で得られたS/A=20/80シートを用い、2軸延伸時の原反表面温度を135℃とした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

【0038】なお、ここでいう延伸シートとは、その厚みによって、延伸フィルムと呼ばれることもある。

【0039】

【実施例】以下本発明を製造例、実施例、比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0040】本発明の実施例及び比較例で用いた各種物性は、以下の試験方法に基づいて測定した。

【0041】(1) 伸長粘度の非線形パラメーター ( $\lambda$ )

Meissner型一軸伸長粘度装置〔東洋精機(株)製メルテンレオメーター〕を用い、温度：130℃、一定ひずみ速度：0.02秒<sup>-1</sup>条件下で測定し、非線形パラメーターを以下の式にて定義した。

【0042】非線形パラメーター ( $\lambda$ ) =  $m_1 / m_2$

$m_1$ ：一定ひずみ速度0.02秒<sup>-1</sup>条件下における測定により、求められた時間-伸長粘度曲線(対数プロット)における非線形領域の一次近似直線の傾き

$m_2$ ： $m_1$ と同じ曲線(対数プロット)における線形領域の一次近似直線の傾き

すなわち、 $\lambda$ は時間-伸長粘度カーブの切断間際の立ち上がりの度合いを示しており、大きいほど伸長粘度特性が優れている。なお、図1、図2に測定例を示す。

【0043】図1は後述する実施例3の、図2は比較例3の非線形パラメーター( $\lambda$ )の算出例を示す図である。図中、実線は上記測定によって得られた時間-伸長粘度曲線であり、点線が非線形領域及び線形領域の一次近似直線である。

【0044】(2) 非晶固定比

原反シートをサンプルとし、ダイナミックDSC(TA社製DSC2920Modulated DSC)を用い、昇温速度5℃/min、振幅0.5deg、振動周期60秒の条件で測定し、以下の式にて定義した。

【0045】非晶固定比 =  $\Delta H_{cc} / \Delta H_m$

$\Delta H_{cc}$ ：非可逆プロセスとして得られる冷結晶化エンタルピー(J/g)

$\Delta H_m$ ：可逆プロセスとして得られる結晶の融解エンタルピー(J/g)

【0046】(3) 厚み均一性の評価

延伸により得られたシートをフィルムマイクロゲージにて、9カ所その厚みを測定し、厚みむら(Dt)を以下の式にて定義し、Dtを基準にその延伸性の評価を実施した。

【0047】

O：Dtが5%未満

x：Dtが5%以上

$Dt(\%) = (t_{max} - t_{min}) / t_{av} \times 100$

$t_{max}$ ：9カ所の厚みのうちの最大厚み

$t_{min}$ ：9カ所の厚みのうちの最小厚み

$t_{av}$ ：9カ所の平均厚み

【0048】(4) 結晶化度  $X_c$

延伸シートをサンプルとし、ダイナミックDSC(TA社製DSC2920Modulated DSC)を用い、昇温速度5℃/min、振幅0.5deg、振動周期60秒の条件で測定し、以下の式にて定義した。

【0049】結晶化度  $X_c = 1 - \Delta H_{cc} / \Delta H_m$

$\Delta H_{cc}$ ：非可逆プロセスとして得られる冷結晶化エンタルピー(J/g)

$\Delta H_m$ ：可逆プロセスとして得られる結晶の融解エンタルピー(J/g)

【0050】(5) 熱収縮率(%)

延伸シートを70×10mmの短冊状に切り取り、標線間を50mmとし、120℃設定のオープン中に、無荷重で15分間つり下げ、取り出し後の標線間の距離(Lmm)を測定した。

【0051】

熱収縮率(%) =  $(50 - L) / 50 \times 100$

【0052】〔製造例1〕

シンジオタクチックポリスチレン(SPSと略記する)の製造：反応器として栗本鉄工所製KRC(内容積8.6リットル、ブレード径100mm、シリンダー有効長1000mm、パドル数44組、シリンダー内壁とパドルとのクリアランス1mm)を5度傾斜させ、内部温度を80℃に制御し、回転数を毎分60rpmとした。

【0053】この反応器にスチレンモノマーを毎時1リットルの割合で供給するとともに、触媒としてメチルアルミノキサンを毎時75mmol、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシドを毎時0.15mmolの割合で供給しながら5時間重合を実施した。

【0054】得られたシンジオタクチックポリスチレンは2950gであり反応率は65.6%であった。また、重合体のラセミペンタッドでのシンジオタクシティーは97%であった。

【0055】〔製造例2〕

シンジオタクチックポリスチレン(PS)／アタクチックポリスチレン(APSと略記する)樹脂組成物の製造

製造例1で得られたSPSをベント付き二軸押出機を用いて290℃で押し出し冷却水バスを通して、ペレットを得た(サンプル名：S/A=100/0とする)。得られたSPSペレット5重量%、APS(旭化成製GP685)95重量%となるように配合した後、ベント付き二軸押出機を用いて290℃で押し出し冷却水バスを通して、ペレットを得た(サンプル名：S/A=5/95とする)。同様にして、S/A=10/90、S/A=20/80、S/A=30/70のペレットを得た。

【0056】〔製造例3〕

シンジオタクチックポリスチレン(PS)／アタクチックポリスチレン(APS)樹脂組成物原反シートの製

【0075】【比較例6】製造例3で得られたS/A＝  
30/70シートを用い、2軸延伸時の原反表面温度を  
135℃とした以外は、実施例1と同様に行った。結果

を表2に示す。

【0076】

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂組成	SPS	0	100	20	20	20	30
	APS	100	0	80	80	80	70
伸長粘度	非線形パラメータ(λ)	9	× <sup>*1)</sup>	0.02	180	180	110
延伸	原反の非晶固定比	—	0.52	0	0.99	0.99	0.68
	延伸温度(℃)	130	130	130	115	135	135
延伸シート	結晶化度(Xc)	0	0.72	1	0.35	0.22	0.38
	厚み均一性	×	×	×× <sup>*2)</sup>	×	○	×
	熱収縮率(%)	4.1	8.3	—	11	3.5	5.0

\*1) 結晶化が進行したため、破断するまでの伸長ができなかった。

\*2) 結晶化していたため、延伸時に破断した。

【0077】

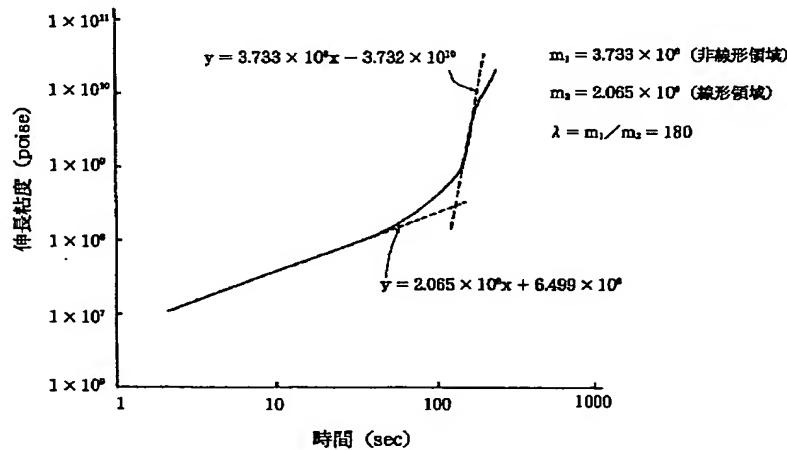
【発明の効果】以上の如く本発明におけるスチレン系樹脂組成物のシートは、伸長粘度特性に優れ、十分なレベルで結晶化が進行し、延伸時の破断がなく、熱収縮率が小さく、食品包装材料等の包装材料、電気・電子用材料、その他産業用資材に有効な利用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3に用いた樹脂組成物の非線形パラメータ(λ)の算出例を示す図である。

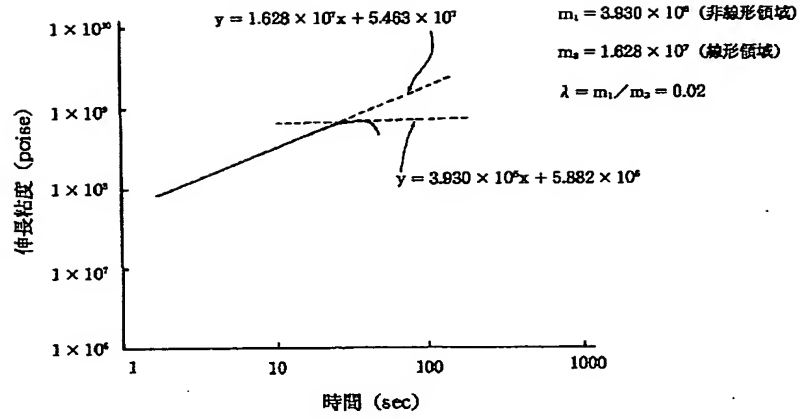
【図2】比較例3に用いた樹脂組成物の非線形パラメータ(λ)の算出例を示す図である。

【図1】





【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 2 9 L 7:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**